

VALIDACION DE UNA METODOLOGIA PARA EL ANÁLISIS DE MERCURIO EN DIFERENTES MATRICES

Diana Catalina Rodríguez¹, Juan Camilo Montoya², Gustavo Peñuela³

^{1,2 y 3} Universidad de Antioquia. Grupo Diagnostico y Control de la Contaminación (GDCON). Sede de Investigaciones Universitaria (SIU). Medellín, Colombia
E-mail autor de correspondencia: catasaxo@gmail.com.

RESUMEN

El mercurio puede ingresar al ambiente por fuentes naturales como las erupciones volcánicas, trazas contenidas en menas minerales, o por su uso antropogénico. En Colombia, la explotación aurífera es la actividad que más mercurio aporta al ambiente, e inclusive al organismo de las personas dedicadas a dicha actividad. Algunas matrices como el petróleo y carbón pueden contener trazas de éste metal, que durante el proceso de combustión son emitidas a la atmósfera. El grupo GDCON validó la técnica de análisis de mercurio para ser empleada en la determinación en diferentes matrices, cuya información se requería para el inventario de mercurio usando el protocolo del PNUMA (Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente), realizado con recursos del Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. La mayor parte de ese inventario se hizo consultando los posibles productores de emisiones o vertimientos de mercurio en Colombia, y cuyos resultados fueron entregados al Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible pero aún no han sido publicados en revistas científicas [1]. En el presente artículo se publican los resultados de los análisis de mercurio realizados en el laboratorio del grupo GDCON pero no se reportan los resultados del inventario de mercurio siguiendo el protocolo del PNUMA.

Palabras clave: Absorción atómica; Contaminación; Mercurio; Validación.

Recibido: 03 de septiembre de 2013. Aceptado: 07 de noviembre de 2013.
Received: September 3rd, 2013. Accepted: November 7th, 2013.

VALIDATION OF A METHODOLOGY FOR MERCURY ANALYSIS IN VARIOUS MATRICES

ABSTRACT

Mercury can enter the environment from natural sources such as volcanic eruptions, minerals traces contained in ores, or by anthropogenic use. In Colombia, gold mining is the activity that more mercury contributes to the environment, and even to the body of persons involved in such activity. Some matrices such as oil and coal may contain traces of this metal, which during the combustion process is emitted to the atmosphere. The research team GDCON validated a mercury analysis technique to be used in the determination in various matrices, whose information was required for mercury inventory using the protocol of UNEP (United Nations Environment Program), developed with budget from the Ministry of Environment and Sustainable Development. Most of this inventory was made possible by consulting producers of air emissions or water discharges of mercury in Colombia, and the results were given to the Ministry of Environment and Sustainable Development but it has not been published yet in scientific journals¹. In this article we report the results of mercury tests performed in the research team GDCON laboratory, however, the results of the inventory of mercury following the protocol of UNEP are not reported

Keywords: Atomic absorption; Contamination; Mercury; Validation.

1. INTRODUCCIÓN

Los niveles de mercurio en el ambiente se han incrementado considerablemente desde el inicio de la era industrial [2]. El mercurio está presente en diversos medios, se encuentra de manera natural, y en cantidades traza, en las menas de minerales metálicas (oro, cobre, níquel, plomo, cinc, aluminio, hierro, entre otras) y no metálicas (piedra caliza, carbón, gas e hidrocarburos en general) que son usadas como materia prima o combustible en un gran número de industrias químicas, petroquímicas, cementeras, papeleras, cloro álcali, farmacéuticas, entre otras [3]. Estas industrias liberan o producen mercurio durante sus procesos productivos y posteriormente lo liberan directamente al ambiente, a través de sus residuos como son los efluentes líquidos, gaseosos y residuos sólidos [4].

El mercurio es usado en los procesos industriales como tecnología o como catalizador [2]. En la industria cloro álcali todavía se utilizan celdas de mercurio para la electrólisis de la sal, a pesar de que la Unión Europea ha exigido la conversión de las plantas de celdas mercurio a membrana. La producción de monómeros de cloruro de vinilo, principal materia prima para la producción de PVC, emplea el dicloruro de mercurio como catalizador [5].

Las principales fuentes de contaminación por mercurio son las naturales debido al desgaste de la corteza terrestre o combustión del carbón y la causada por el hombre en los procesos industriales, que es la más importante y la que causa el 75% de las contaminaciones (aclarar emisiones o descargas [3]. Las plantas que producen el cloro, usan cantidades masivas de mercurio para extraer el cloro de la sal. El problema es que estas plantas generan decenas de toneladas de mercurio al año, cuyos residuos podrían llegar a nuestros hogares. El mercurio sigue siendo la forma más atractiva por muchos explotadores de minas de oro, en especial los pequeños productores [6].

El mercurio se utiliza en la industria para la manufactura de equipos eléctricos y científicos como baterías, lámparas, termómetros, barómetros, etc. Su uso en plaguicidas, conservadores de semillas, pinturas y cosméticos se han restringido en algunos países, pero todavía existen muchas compañías que lo emplean. Otro uso muy controvertido son las amalgamas dentales, ya que

desprenden vapores tóxicos que afectan a los dentistas y a los técnicos dentales [5].

Los lixiviados de los rellenos sanitarios y las aguas residuales pueden contener residuos de diferentes especies químicas del mercurio, lo que indica que muchos residuos sólidos son llevados a los rellenos sanitarios porque no se ha hecho una selección rigurosa de los residuos, y son vertidos a las aguas residuales que contiene mercurio [2].

Tanto el mercurio como sus compuestos son tóxicos y pueden bioacumularse y biomagnificarse en los diferentes ecosistemas y en la cadena trófica [7]. Estudios previos han demostrado que las concentraciones de mercurio y de los compuestos órganomercuriales, son considerablemente mayores en los organismos biológicos (la concentración llega a ser directamente proporcional al nivel de la cadena trófica) que en las aguas donde residen estos organismos [2]. Se estima que anualmente la descarga antropogénica de mercurio es de 2000 a 6000 toneladas anuales, liberadas de actividades como la combustión de carbón, refinado y combustión de petróleo y gas natural, producción de cemento, acero y fosfatos, industria de cloro álcali, extracción de oro, entre otras [3].

La contaminación por mercurio es importante por su efecto peligroso sobre la salud humana y repercusión sobre la contaminación del ambiente, en forma metálica o en forma de compuestos orgánicos e inorgánicos, uno de ellos el metilmercurio, un potente neurotóxico que se acumula a lo largo de la cadena trófica [7]. El mercurio no desaparece del ambiente, si no que cambia de estado de oxidación y de especiación química [3].

Según el informe del Proyecto Global de Mercurio de la Organización de las Naciones Unidas para el Desarrollo Industrial - ONUDI, Colombia es uno de los países que más contaminan con mercurio en la minería de oro, ocupando el tercer lugar a nivel mundial después de China e Indonesia, con un promedio de entre 50 y 100 toneladas anuales pérdidas durante el proceso de extracción del oro [8]. Esta producción es principalmente por minería artesanal que en su gran mayoría no cuenta con un control y recuperación de mercurio usado en procesos de amalgamación de oro [3].

Para la determinación de mercurio en las diferentes matrices se usa comúnmente la espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío, que consiste en destruir previamente la materia orgánica presente en las muestras por la oxidación con permanganato de potasio en medio ácido, dejando al mercurio en forma iónica como Hg^{+2} ; este mercurio iónico presente en la muestra se reduce a mercurio elemental por la acción del hidrógeno que se produce durante la reacción del borohidruro de sodio en medio ácido, el cual es arrastrado por un gas inerte como el nitrógeno o argón hacia una celda cerrada en la que los vapores que emite el mercurio elemental dan una absorbancia proporcional a la cantidad de este elemento. La cuantificación se efectúa por interpolación en una curva de calibración construida con patrones de adición conocida en una longitud de onda de 253.7 nm [9].

Se realizó la validación del análisis del mercurio empleando la técnica de espectrofotometría de absorción atómica de vapor frío, y posteriormente se analizaron muestras provenientes de diferentes matrices. Los resultados fueron analizados estadísticamente.

2. MATERIALES Y METODOS

2.1 Reactivos

El ácido nítrico (HNO_3) grado reactivo 65% (Merck), ácido sulfúrico (H_2SO_4) grado reactivo 95-97% (Merck), Borohidruro de sodio (NaBH_4) pureza 99%, (Merck), cloruro de hidroxilamina (NH_2OHCl) pureza 99% (Panreac), cloruro de sodio $\geq 99.5\%$ (NaCl , Merck), Permanganato de potasio al 1% (KMnO_4 , Merck) y estándar certificado de 1003 mg/L \pm 5 mg/L de Hg (Merck). Todos los reactivos fueron preparados en agua Milli-Q, libre de metales. La preparación de los reactivos se presenta a continuación:

Solución de NaBH_4 : Diluir 3,0 g de NaBH_4 en aproximadamente 300 mL de agua milli-Q (que contenga 3,0 g de NaOH), luego aforar a 500 mL. Esta solución es estable por siete (7) días.

Solución de KMnO_4 al 1% (peso/Volumen): Diluir 10,0 g de KMnO_4 en 500 mL de agua milli-Q. Esta solución es estable en el tiempo.

Solución de NH_2OHCl - NaCl : Diluir en 500 mL de agua milli-Q, 60 g de NH_2OHCl y 60 g de NaCl . Esta solución es estable hasta 6 meses.

2.2 Espectrofotometría de absorción atómica

Se empleó un espectrofotómetro de absorción atómica (GBC 932 plus) y un generador de hidruros (AA Hydride system HG3000). Como gas de arrastre se empleó argón a una presión de 50 psi. La lámpara empleada para realizar las determinaciones fue de cátodo-hueco de mercurio (Photron lamps).

2.3 Protocolo de análisis

Debido a que el mercurio posee una presión de vapor baja, la oxidación de la materia orgánica se debe de hacer en un vaso digestor con tapa en baño maría de la siguiente forma: añadir a 50 mL de muestra, 2,5 mL de HNO_3 , 5 mL de H_2SO_4 y 15 mL de KMnO_4 al 1%, se deja reposar, luego tapar bien y se coloca en un baño maría a 60°C durante 2 horas. Si la muestra toma un color café oscuro, se adiciona 10 mL de KMnO_4 al 5% y se vuelve a colocar en el baño maría por 1 hora más; si la muestra toma un color morado es porque ha quedado con un exceso de KMnO_4 , este se elimina con la adición de gotas de la solución de NH_2OHCl – NaCl hasta que la muestra tome un color claro; se filtra con papel cualitativo en caso de que quede material en suspensión en la muestra y se afora la muestra a 100 mL. Después de esto, la muestra está lista para ser analizada. En el caso de material sólido el procedimiento es igual solo que en lugar de tomar un volumen de muestra en mililitros se toma un peso de muestra en gramos la cual es pulverizada y secada antes de ser pesada, y se le realiza exactamente el mismo procedimiento.

2.4 Validación del método

El procedimiento de validación fue realizado acorde con el procedimiento de control GE-PR-002-GDCON, establecido por el grupo Diagnóstico y Control de la Contaminación (GDCON), laboratorio acreditado por el Instituto de hidrología, meteorología y estudios ambientales (IDEAM), bajo la norma NTC-ISO/IEC 17025.

2.4.1 Linealidad y rango

Se realizó una curva de calibración con valores de 1.0 $\mu\text{g/L}$, 5.0 $\mu\text{g/L}$, 10.0 $\mu\text{g/L}$, 15.0 $\mu\text{g/L}$ y 20.0 $\mu\text{g/L}$ de mercurio (Tabla 1). A partir de una solución estándar certificada de 1000 mg/L se preparó un estándar de 1.0 mg/L y con este último se realizó cada punto de la curva de calibración. A los estándares se les realizó el mismo procedimiento aplicado a las muestras. Todos los volúmenes de aforo fueron de 100 mL.

Tabla 1. Curva de calibración de Mercurio

Volumen solución estándar de 1.0 mg/L (mL)	Concentración (µg/L)
0.1*	1.0
0.5*	5.0
1.0	10.0
1.5	15.0
2.0	20.0

* Transfer pipeta de 100-1000 µL y puntas 1000 µL.

2.4.2 Precisión

La precisión fue evaluada a partir de la repetibilidad del método y la del instrumento.

2.4.2.1 Repetibilidad del método

Se prepararon tres niveles de concentración; bajo, medio y alto (Tabla 2) de la curva de calibración, y cada nivel se analizó 6 veces. Se midió la absorbancia y se calculó la concentración de mercurio. Se determinó el promedio (X), la desviación de los datos (S) y la desviación estándar relativa (RSD), y se compararon los resultado de RSD con los reportados por la AOAC internacional (Association of Official Analytical Chemists), para definir si el método cumplía en cuanto a repetibilidad (Tabla 3).

Tabla 2. Estándares de control para el análisis de mercurio por absorción atómica con vapor frío.

Analito	Nivel Bajo (µg/L)	Nivel Medio (µg/L)	Nivel Alto (µg/L)
Hg	1.0	10.0	20.0

Tabla 3. Desviación estándar relativa permitida por la AOAC (Association of Official Analytical Chemists).

% Analito	Unidad	%RSD
100	100%	1.3
10	10%	2.7
1	1%	2.8
0.1	0.10%	3.7
0.01	100 mg/L	5.3
0.001	10 mg/L	7.3
0.0001	1 mg/L	11
0.00001	100 µg/L	15
0.000001	10 µg/L	21
0.0000001	1 µg/L	30

2.4.2.2 Repetibilidad del instrumento

Se preparó el nivel de concentración medio de la curva de calibración, se midió 10 veces la absorbancia de la misma muestra y se calculó la concentración de mercurio. Se determinó el promedio (X), la desviación de los datos (S) y la desviación estándar relativa (RSD).

2.4.3 Exactitud del método

Se prepararon tres niveles de concentración; bajo, medio y alto (Tabla 2) de la curva de calibración, y cada nivel se analizó 6 veces. Se midió la absorbancia y se calculó la concentración de mercurio. Se determinó el porcentaje de recuperación comparando los valores obtenidos con los presentados por la AOAC (Tabla 4).

2.4.4 Efecto Matriz

Se evaluó el efecto matriz en muestras de agua cruda, lixiviado, agua residual industrial y agua residual doméstica. En cada caso se dopó cada muestra para dos niveles, a un 30% y a un 70% del valor inicial.

2.5 Análisis de muestras

Fueron recolectadas muestras de diferentes regiones de Colombia y procedentes de diversos procesos llevados a cabo por diferentes empresas. Las muestras fueron recolectadas en recipientes plásticos, preservadas con ácido nítrico y refrigeradas a 4°C para su posterior análisis en el laboratorio

2.6 Análisis estadístico

Un análisis multidimensional fue llevado a cabo con el fin de encontrar las correlaciones entre los diferentes parámetros analizados, usando el programa Statgraphics plus 5.1.

Tabla 4. Porcentajes de recuperación permitidos por la AOAC.

% Analito	Unidad	% Recuperación	
100	100%	98	102
10	10%	98	102
1	1%	97	103
0.1	0.10%	95	105
0.01	100 mg/L	90	107
0.001	10 mg/L	80	110
0.0001	1 mg/L	80	110
0.00001	100 µg/L	80	110
0.000001	10 µg/L	60	115
0.0000001	1 µg/L	40	120

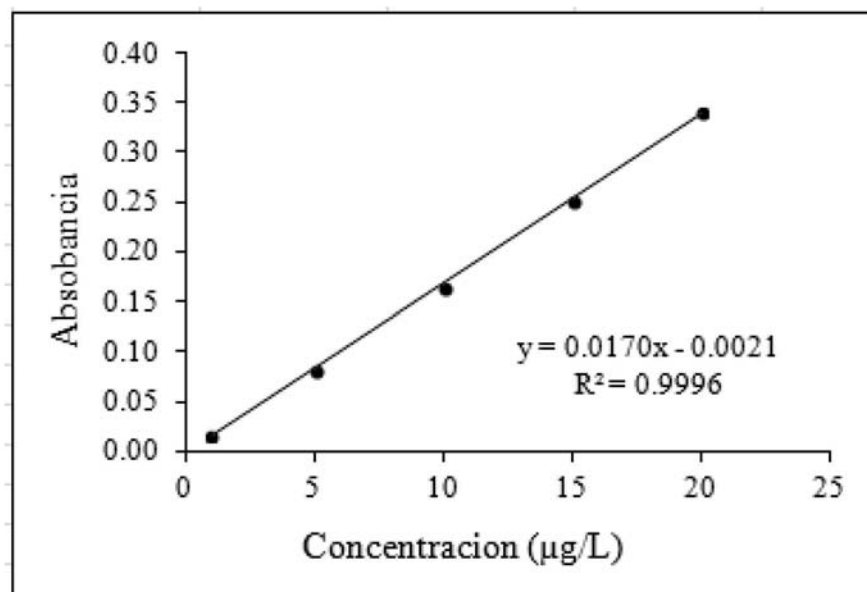


Figura 1. Curva de calibración para la determinación de mercurio

Las correlaciones momento producto de Pearson se obtuvieron mediante un análisis ANOVA. Los resultados fueron considerados significativos a $p < 0.05$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Validación del método para determinar mercurio

La figura 1 muestra la curva de calibración obtenida a partir del análisis de rango y linealidad para la determinación del mercurio. El R^2 fue de 0.9996, lo que indica una buena correlación de los datos de absorbancia frente a la concentración de mercurio ($\mu\text{g/L}$) en el rango evaluado.

Con los resultados de la tabla 5, se realizó un análisis estadístico con el fin de determinar si la curva de calibración obtenida era estadísticamente aceptable, para ello se realizó en primera instancia una prueba de regresión que consistió en realizar un análisis de varianza ANOVA (De acuerdo con la plantilla de validación establecida en los parámetros de acreditación del grupo GDCON), obteniéndose un valor del estadístico de contraste (F. calculado) de 930.67 y un F. tabulado de 2.51, de esta manera la prueba de hipótesis estableció unos criterios de aceptación para la regresión, donde:

- H_0 : Cantidad de ppb y absorbancia no se relacionan linealmente.

- H_1 : Cantidad de ppb y absorbancia se relacionan linealmente.

Por lo tanto Si F. calculado > F. tabulado se rechazaba H_0 . Los resultados concluyeron que existía una relación lineal entre las variables analizadas.

En cuanto a los intervalos de confianza para la pendiente, el análisis arrojó los resultados presentados en la Tabla 6, donde si t. calculado > t. tabulado se rechazaba H_0 , entonces la pendiente no tomaba valores de cero y el método respondía a los cambios de concentración. Los resultados mostraron que el método responde adecuadamente a cambios de concentración.

Para el caso de la precisión, esta fue evaluada a partir de la repetibilidad del método y de la del instrumento, que para el primer caso (Repetibilidad del método), el criterio de aceptación era que se cumpliera con la condición de % RSD calculado < % RSD (AOAC), para los tres niveles evaluados la repetibilidad del método cumple (Tabla 8). Además se calcularon los intervalos de confianza superior e inferior para los tres niveles, donde para el nivel bajo fueron de 1.140 $\mu\text{g/L}$ – 0.838 $\mu\text{g/L}$, para el medio 10.220 $\mu\text{g/L}$ – 8.809 $\mu\text{g/L}$ y para el alto 20.240 $\mu\text{g/L}$ – 18.770 $\mu\text{g/L}$ respectivamente.

Tabla 5. Evaluación del rango y la linealidad del método.

MEDICIÓN	U M	RESPUESTA	U M * (RESPUESTA)
	X (µg/L)	Y (Abs)	XY
NIVEL 1 -1	1.00	0.016	0.016
NIVEL 1 -2	1.00	0.019	0.019
NIVEL 1 -3	1.00	0.019	0.019
NIVEL 2 -1	5.00	0.082	0.412
NIVEL 2 -2	5.00	0.082	0.411
NIVEL 2 -3	5.00	0.082	0.407
NIVEL 3 -1	10.00	0.166	1.655
NIVEL 3 -2	10.00	0.166	1.655
NIVEL 3 -3	10.00	0.162	1.624
NIVEL 4-1	15.00	0.259	3.883
NIVEL 4-2	15.00	0.249	3.735
NIVEL 4-3	15.00	0.253	3.787
NIVEL 5-1	20.00	0.349	6.972
NIVEL 5-2	20.00	0.337	6.742
NIVEL 5-3	20.00	0.337	6.742
PROM. NIVEL 1	1.00	0.02	0.02
PROM. NIVEL 2	5.00	0.08	0.41
PROM. NIVEL 3	10.00	0.16	1.64
PROM. NIVEL 4	15.00	0.25	3.80
PROM. NIVEL 5	20.00	0.34	6.82
ΣS	51.00	0.86	12.69
$(S)^2$	2601.00	0.74	161.121
Pendiente de la Recta	0.0170		
Intercepto	-0.0021		
n	15.00		
r	0.9997		
r ²	0.9996		

Para el segundo caso (Repetibilidad del instrumento), el promedio de las 10 mediciones empleando el nivel medio fue de 8.952 µg/L (Tabla 9), el criterio de aceptación establecido fue si % RSD calculado < % RSD instrumento la repetibilidad cumplía, por lo tanto % RSD calculado fue de 0.85 y el % RSD instrumento fue de 13.3 (Dato tomado de las especificaciones del equipo), por lo tanto, se cumplió con la repetibilidad del instrumento. Los valores finales obtenidos a partir de la exactitud del método se muestran en la tabla 10. Para este caso se evaluaron los porcentajes de recuperación obtenidos a partir de concentraciones teóricas de 1.0 µg/L, 10.0 µg/L y 20.0 µg/L frente a las concentraciones reales determinadas en el equipo.

Tabla 5. Intervalo de confianza para la pendiente.

Ho:b=0		
H1:b diferente de cero		
t. calculado	165.36	
t. tabulado	2.16	
alfa	0.05	
Intervalo de confianza para la pendiente	0.01727	Superior
	0.01682	Inferior

Tabla 6. Evaluación de la precisión a partir de la repetibilidad del método.

Medida	Nivel bajo	Nivel medio	Nivel alto
	Ccalculada	Ccalculada	Ccalculada
1	1.095	8.846	18.810
2	1.070	9.624	19.977
3	0.828	9.247	19.172
4	0.890	9.471	20.245
5	1.062	10.387	19.319
Promedio	0.989	9.515	19.505
Desv.STD	0.121	0.569	0.591
% RSD (calculado)	12.26	5.98	3.03
% RSD (AOAC)	30.00	21.50	20.40

Tabla 7. Evaluación de la precisión a partir de la repetibilidad del instrumento.

Medida	Respuesta
1	8.844
2	8.863
3	8.942
4	8.883
5	8.923
6	8.955
7	8.982
8	9.055
9	9.054
10	9.022
Promedio	8.952
Desv.STD	0.0761
% RSD calculada	0.85
% RSD instrumento	13.3

Tabla 8. Evaluación de la exactitud del método

Nivel	Valor promedio	% Recuperación	Lim _{inf}	Lim _{sup}
Bajo	0.989	98.90	40.00	120.00
Medio	9.515	95.15	58.90	115.30
Alto	19.505	97.52	62.10	114.50

El porcentaje de recuperación más alto ocurrió para el nivel más bajo (1.0 µg/L) con un porcentaje de 98.90%, mientras que el más bajo ocurrió con el nivel medio (95.15%). En los tres casos cumplió la exactitud del método ya que los porcentajes de recuperación debían estar dentro del límite inferior y el superior, datos que fueron tomados de la AOAC en función de la concentración evaluada (Tabla 4).

Además, se realizó una prueba de hipótesis en la cual se obtuvo un valor de t. calculado de -0.26 y un t. tabulado de 2.16, de esta manera la prueba de hipótesis estableció unos criterios de aceptación para evaluar la exactitud dónde:

- Ho: El método no es exacto.
- H1: El método es exacto.

Por lo tanto Si t. calculado < t. tabulado se rechazaba Ho. Los resultados concluyeron que el método es exacto.

El efecto matriz fue evaluado empleando agua cruda, residual industrial, doméstica y lixiviado (Tabla 11). El porcentaje de recuperación más bajo ocurrió con el lixiviado al nivel bajo (81.91 %), esto quizás es debido a las interferencias de esta matriz y al alto contenido de metales presentes en este tipo de muestra. Para los demás casos los

porcentajes de recuperación fueron todos mayores al 97%. Las desviaciones fueron bajas en todos los casos, con valores menores al 5.38%. El efecto matriz cumplió en todos los casos, ya que todos los porcentajes de recuperación estuvieron dentro de los límites superiores e inferiores establecidos por la AOAC.

3.2 Análisis de diferentes muestras ambientales

Después de la validación del método de análisis, se realizó la determinación de mercurio en muestras puntuales de varias muestras recogidas en diferentes sitios de Colombia, con el fin de determinar en qué fuente natural se encuentra el mercurio listo para ser liberado por algún proceso de transformación, los resultados se muestran en la tabla 12. Para el caso de las muestras sólidas, el procedimiento analítico a seguir fue igual al que se presenta en los materiales y métodos para las muestras líquidas, con la diferencia de que en este caso se pesó 1.0 g de la muestra para su determinación.

En cuanto a las muestras sólidas, la mayor cantidad de mercurio se encontró en las cenizas de un incinerador de residuos, con un valor de 8.437 mg/Kg, mientras que para el caso de las muestras líquidas, la mayor concentración encontrada fue de 0.499 mg/L para la muestra de hipoclorito de sodio empleada como producto desinfectante.

Para el caso de las cenizas, los altos contenidos de mercurio con respecto a otras muestras analizadas eran de esperarse debido a la cantidad de compuestos que son incinerados, de los cuales la mayoría contienen altas concentraciones de metales y compuestos tóxicos.

Tabla 9. Evaluación del efecto matriz

Tipo de Matriz	Nivel	[Matriz adicionada]	% Recup.	% RSD	Lim _{inf}	Lim _{sup}
AC	Bajo	13.053	99.27	5.48	60.70	114.80
	Alto	16.886	97.30	3.38	61.50	114.60
ARI	Bajo	18.252	103.34	3.26	61.80	114.50
	Alto	23.417	97.00	3.65	63.00	114.30
ARD	Bajo	15.024	104.73	2.72	61.10	114.70
	Alto	19.326	99.59	3.91	62.10	114.50
LV	Bajo	20.89	81.91	3.57	62.40	114.40
	Alto	29.24	103.74	4.39	64.30	113.90

Para el caso de la muestra líquida, el resultado es alarmante ya que el hipoclorito es empleado como desinfectante en actividades domésticas diarias, por lo tanto encontrar mercurio en estos productos, representa un riesgo para la población en general.

También otras muestras de gran uso cotidiano, como el periódico, cartón, cemento y detergentes, contiene mercurio. Algunos de estos cuando son usados, como los detergentes (Extran), inmediatamente residuos de mercurio van a las aguas, y en cambio, otros requieren mucho más tiempo para que residuos de mercurio lleguen al ambiente, como es el caso del cemento.

Igualmente, muestras ambientales como la arena y el agua de la bahía de Cartagena, contienen mercurio, lo que indica hasta donde llegado el grado de contaminación de aquella zona. Es preocupante que el afluente de una planta de potabilización tenga residuos de mercurio, y por lo tanto, la planta potabilización debe asegurar de remover el mercurio, que no es fácil hacerlo con los procesos convencionales. Con el resultado de la presencia de mercurio se confirma que el petróleo es un recurso natural que contiene mercurio, y que cuando sea utilizado como combustible, habrá emisiones de mercurio al aire.

4. CONCLUSIÓN

El método validado para el análisis de mercurio es lineal en el rango de concentraciones ensayadas que oscilaron entre 1.0 µg/L – 20.0 µg/L. También es preciso ya que cumple con el criterio de aceptación tanto para la repetibilidad del método como la del instrumento. Es exacto dentro del rango de concentraciones ensayadas, con porcentajes de recuperación dentro de los límites especificados para cada nivel.

Los porcentajes de recuperación no son afectados empleando diferentes matrices ambientales, y por lo tanto, cumple con el efecto matriz. Las concentraciones más altas de mercurio fueron encontradas en las cenizas en un incinerador de residuos y en el hipoclorito de sodio empleado este último para actividades de desinfección.

Se comprueba que materiales que son usados cotidianamente y muestras ambientales están contaminados con mercurio.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible que financió los análisis.

Tabla 10. Análisis de mercurio en muestras provenientes de diversos sitios de Colombia

Descripción	Tipo muestra	Valor
Ceniza de Incinerador de residuos	Ceniza	8.437 mg/Kg
Arena Bahía Cartagena	Suelo	0.664 mg/Kg
Arenilla de Peña San Antonio	Arena	0.306 mg/Kg
Papel periódico	Papel	0.036 mg/Kg
Cartón	Papel	0.057 mg/Kg
Cemento	Cemento	0.140 mg/Kg
Petróleo refinería de Cartagena	Crudo	0.060 mg/L
Agua Bahía de Cartagena	Agua	0.012 mg/L
Agua de riego cañaduzales del Valle del Cauca	Agua	0.007 mg/L
Efluente mina. Manizales	Agua	< 0.001 mg/L
Efluente mina ilegal. Manizales	Agua	< 0.001 mg/L
Agua de Quebrada La Cascada - Costado mina la Cascada. Manizales	Agua	< 0.001 mg/L
Afluente Planta Industrial. Manizales	Agua	0.006 mg/L
Afluente Planta Potabilización. La Enea. Manizales	Agua	0.015 mg/L
Extran	Detergentes	0.0061 mg/L
Limpiador	Detergentes	0.0131 mg/L
Hidróxido de sodio	Detergentes	0.0487 mg/L
Hipoclorito de sodio	Detergentes	0.4990 mg/L

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Peñuela, G., Jiménez C., Arango, J., León, L., Arroyave, D., Ríos, A., Jaramillo, M., León, D., Arboleda, L. Emisiones antropogénicas de mercurio en Colombia; cálculos y cuantificaciones, Informe entregado al Ministerio de ambiente y Desarrollo Sostenible, 2009.

[2] Olivero, J., Caballer, K., Torres, N. Assessment of mercury in muscle of fish from Cartagena Bay, a tropical estuary at the north of Colombia, *Int. J. Environ. Health Res.*, 19 (5), 343-355, 2009.

[3] Marrugo, J., Olivero, J., Ceballos, E., Benitez, L. Total mercury and methylmercury concentrations in fish from the Mojana region of Colombia, *Environmental Geochemistry and Health.*, 30 (1), 21-30, 2008.

[4] Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente – Productos Químicos. Instrumental para la identificación y cuantificación de liberaciones de mercurio, 2005.

[5] Olivero, J., Jonhson, B., Mendoza, C., Paz, R., Olivero, R. Mercury in the aquatic environment of the village of Caimito at the Mojana Region, North of Colombia, *Water, Air and Soil Pollution.*, 159, 409-20, 2004.

[6] Olivero, J., Johnson, B., Baldiris, R., Güette, J., Magallanes, E., Vanegas, L., Kunihiro, N. Human and crab exposure to mercury in the Caribbean coastal shoreline of Colombia: Impact from an abandoned chlor-alkali plant, *Environment International.*, 34, 476–482, 2008.

[7] Idrovo, A., Manotas, L., Villamil de García, G., Ortiz, J., Silva, E., Romero, S., Azcárate, C. Niveles de mercurio y percepción del riesgo en una población minera aurífera del Guainía (Orinoquía colombiana). *Biomédica.*, 21, 134-141, 2001.

[8] ONUDI, Presentación Mercurio en la Minería de Colombia, Marcello Veiga / UNIDO/University of British Columbia. Medellín, Diciembre de 2009.

[9] APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation. 3112 B. Metal by Cold-Vapor Atomic Absorption. 21 ed., New York, 2005.